



TITLE:

放電現象と化學反應

AUTHOR(S):

遠藤, 康夫

CITATION:

遠藤, 康夫. 放電現象と化學反應. 物理化學の進歩 1936, 10(3): 174-183

ISSUE DATE:

1936-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46049>

RIGHT:

放電現象と化学反応

遠 藤 康 夫

緒言——放電の種類——電場(無聲放電)の作用——暈光放電の作用——衝撃放電の作用——結語

緒 言

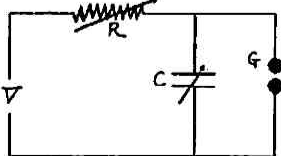
帯電體が電氣を失ふ現象を放電と名付けて居るが、お互に或る電位差にある陽極と陰極が或る電媒質を通じて近づけられると、その時の條件に應じて種々の放電を起す。その際放電中常に兩極間に放出されるエネルギーは、一般に熱源として又光源として用ひられて居る。而してこの熱源であり、光源であるエネルギーの源は何んであるか、又放電の際流れる放電電流を運ぶものは電子であるか、正イオンであるか、それとも負イオンであるか等の問題は別として、兎に角放電の際にその兩極間に或る種の帯電物質が存在して居ると云ふことは事實である。一方に於いて化学反應に關係する分子又は原子がそのイオン化された状態にある場合には夫れがイオン化されないもとの状態にある場合よりも、より化學的活性な状態にあると云ふ事を考へる時に、放電が熱や光の源として以外に化学反應に對して何等かの作用を與へるエネルギー源としても考へられると思ふ。電氣放電に依る化学反應の研究は現在迄にも實に數多く行はれて居るが、以下その中の二、三をとつて放電現象と化学反應との關係の一端を紹介し様と思ふ。

放電の種類

放電を大別すれば、電媒質を通じて起るものと導體を通じて起るものと二種あつて、後者に屬するものには蓄電池の放電があるが、此の際は前者の場合のみを考へる事にする。電媒質を通じて起る放電には次の様な種類がある。

1. 無聲放電 酸素中で放電して酸素をオゾン化せしめる場合の如く音の發生を伴はない放電を云ふ。2. コロナ放電 放電電極の表面の附近を光に對し鋭感な電流計で驗すると、僅かに電流が流れ、又暗室で見ると電極の表面特に曲り角又は尖端に薄赤い輝光が見える。此の状態の放電を云ふ。3. 微光放電 (Townsend 放電) 主として氣體内に於ける放電の初期に起る微弱な放電を云ふ。4. 刷子放電 コロナ状態より更に電壓を高めると微音を發して表面から刷子狀に微光が出初める。此の状態では通る放電電流も急に増加する。5. 暈光放電 一般には真空放電の際起る放電で後述する如きものである。6. 尖頭放電 電氣導體の表面に尖つた點がある時は電氣は平衡状態に於いて、其の部分に集積して電氣密度を増大する。従つて他の部分に於けるよりも空氣中の塵埃等を吸着して、之に多量の電氣を與へ、放電を促し易い。此の状態で起る放電を云ふ。7. 火花放電 火花及び之に伴ふ音を發して起る放電にして或る程度以上の壓力を有する氣體又はその他の物質を通じて起る放電である。8. 衝撃放電 火花放電に屬して居り後述する如きものである。9. 弧光放電 最も強烈な放電にして後述する如きものである。尚此の他に無極放電として考へられる、感應によるものがある。之等の放電は供給する電源電壓の種類及びその量、回路の調節、放電電極間の瓦斯の種類及びその壓力、電極の形等に依つて各々觀察される。Thomson J. J. は第一圖の如き簡単な裝置に依つて弧光、火花、

第一圖



暈光の三種の放電の状態を観察し、その特性を論じて居る。Cは $2\mu\text{F}$ から $0.0001\mu\text{F}$ まで変化し得る可變蓄電器、Rは 2megohm から 0.1megohm まで変化し得る可變抵抗、Gは電極で直徑 3cm の銅球、火花間隙は 0.05mm 、Vは供給電壓で直流の 1500volt である。この装置を用ひて一氣壓の空氣中に於いてR及びCの値を變化し乍ら電極間に起る現象を顯微鏡で觀察するのである。先づ $C=2\mu\text{F}$ 、 $R=2\text{megohm}$ では火花放電は13秒毎に起る。次にCはその儘で $R=0.2\text{megohm}$ とすると1秒毎に起る様になる。かくして火花放電の任意の二つの放電間の時間は $t=ACR$ 、なる簡單な式で與へられる。Aは電極間の長さ及び空氣の性質等に依る恆數である。今此の様に遅い火花放電の際に、その火花から出る輻射のスペクトルを見ると、銅と空氣の線の混合であるが、光の大部分は窒素の帶スペクトルに依るものである。次に蓄電器の容量を次第に減少させると、火花は次第に振動數を増して来る。C= $0.001\mu\text{F}$ 、 $R=0.2\text{megohm}$ では大體火花は1秒間に200回起る様になる。同時にそのスペクトルも變化して銅の線が著しくなつて来る。更に蓄電器の容量を減すると上述の如き斷續的放電は次第に連續的なものとなり、暈光放電を示して来るのである。此の状態では陰極は一部青色で蓋はれる、即ち之は陰極光で、順次Faraday暗黒部、赤色の陽光柱があつて陽極に終はつて居る。普通暈光放電は低壓力の瓦斯内に於ける放電として考へられて居るが、彼は一氣壓の空氣中に於いても斯く觀察し得たと云つて居る。次に若しも抵抗Rを連續的に減じ、Cは近似的に零にすると、所謂弧光放電が起るのである。この状態になると放電電流は最大となり、そのスペクトルは完全に銅の線で占められ綠色を呈するのである。かくして火花放電は一つの蓄電器の放電であると考へられる、換言すれば全ての火花放電は容量效果 (Capacity effect) である。又暈光放電はその放電電流の大部分が電極間の瓦斯に依つて運ばれ、弧光放電にては、電極自體が蒸發して、瓦斯と共に放電電流を運ぶものと考へられる。而して低壓力の瓦斯の場合の様に、此の場合も暈光放電はその電極間隙の破壊電壓よりもずつと低い電壓で保持し得た。

電場(無聲放電)の作用

交直兩電場及び同様な無聲放電の化學反應に對する影響の研究の内、瓦斯反應に就いては多くなされて居るが、液體と瓦斯、固體と瓦斯等の反應に就いての研究は少ない様である。我が國にては瀬戸氏²⁾、宮本氏³⁾、等に依つて多相系の反應に就いて研究されて居るが、竊に青野氏⁴⁾は液體と瓦斯の反應に對して強電場が作用する場合の理論を述べて居る。即ち今透電恆數が ϵ_g なる瓦斯の小氣泡が、或る均一なる電氣力 E_1 の作用のもとにある透電恆數 ϵ_1 なる誘電液體の中に置かれた時、この氣泡の上に作用する電氣力は $E_g = \frac{3}{2 + \frac{\epsilon_g}{\epsilon_1}} E_1$ で與へられる。

而して一般には $\frac{\epsilon_g}{\epsilon_1} < 1$ であるから、瓦斯氣泡上に作用する電氣力は、それを圍む誘電液體に及ぼす電氣力よりも強よくなるのである。又 $\epsilon_g < \epsilon_1$ であればその誘電液體は何等破壊されることなく瓦斯のみに強電場は作用し、それに依つて瓦斯のみにコロナ放電を生ぜしめることが出来る。次に二枚の平行なる電極間に透電恆數 ϵ_n なる瓦斯を滿し、兩極の電位差をVとし、その距離をLとすれば、その時の電氣變位 (electric displacement) は $D = \frac{V\epsilon_n}{4\pi L}$ 、又電氣力は $E_n = 4\pi \frac{D}{\epsilon_n}$ で與へられる。従つて $E_n = \frac{V\epsilon_n}{L}$ となる。今此の二極間の空間をa, b, c, ……の數層に分離し、その厚さを各々 l_a, l_b, l_c, \dots とし、各層を透電恆數 $\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c, \dots$ なる異つた誘電物質で滿たしたとする。その時a層に於ける電氣力は前と同様に次式で與へられる。

即ち

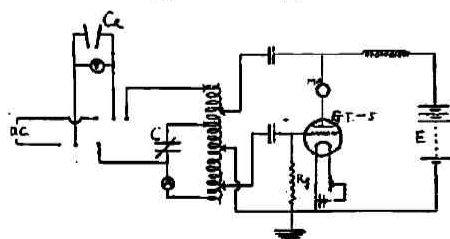
$$E_a' = 4\pi \frac{D'}{\epsilon_a} = \frac{V}{l_a + \frac{l_b}{\epsilon_b} + \frac{l_c}{\epsilon_c} + \dots}, \text{ 従つて } E_a \text{ と } E_a' \text{ とより}$$

$$E_a' = E_a \frac{L}{l_a + \frac{l_b}{\epsilon_b} + \frac{l_c}{\epsilon_c} + \dots} \text{ を得.}$$

若し上式に於いて $\epsilon_b > 1$, $\epsilon_c > 1$ である時は, $E_a' > E_a$ である。即ち適当な透電恒数を有する物質を選ぶ事に依つて, ある特殊な層に作用する電氣力を, 他の層よりもより強くする事が出来る。実験装置として今内部より順次 A, B, C, D なる層より成る圓筒状反應器を考へ, A 層には電解液を満し之に一方の電極を浸し, B 層には反應瓦斯, C 層には反應液體, D 層には適当な透電恒数をもつた誘電液體, 例へばパラフィンとかニトロベンゾール等を満し, D の周圍を少量の電解質を含んだ水で満し之に他方の電極を浸す。そして B 内の反應瓦斯は順次 C 層中に流出する様にするならば, 以上述べた理論により次の様に考へられる。即ち先づ B 内の瓦斯は, 各層よりも強い電氣力の作用を受けてコロナ放電を生じ, 此れに依つて反應瓦斯は活性化される。次にコロナ放電が起るとその部分の透電恒数の値は非常に大きくなるから全體の電壓は主として C 層と D 層に分布する様になる。勿論分布の割合はその透電恒数に逆比例して居る。かくの如くして前以つて活性化された瓦斯は C 層に入り, こゝで反應液體と混合し, 再び C 層に於いて強い電氣力に依つて作用され反應は促進するのである。然し實驗結果はあまり思はしくなくて, 不飽和油の水素添加, 有機物のオゾン化, アムモニアの合成等に對してその作用は小さいものであつた。

次に既にイオンや電子が存在して居ると考へられる反應體に對して, 電場の影響は如何なるものであるか Malinowski A. E., Rossichin W. S., Timkowski W. P.,⁷⁾ に依る研究から考へて見よう。彼等は交直兩電場が焰の燃焼速度に及ぼす現象を観察して居る。焰の中に帶電物質が存在して居ると云ふことは, 古く Volta が發見したのであつて, 其の後 De Hemptinne,⁸⁾ Kirkby & Haselfoot,⁹⁾ Haber F.,⁵⁾ Lind,⁹⁾ Malinowski,¹⁰⁾ Lawrow,¹¹⁾ 等によつて廣く研究されて居る。Lewis B.,¹²⁾ は焰全體に就いて電場の影響を観察した結果, 陽イオンが焰の保持及び傳播に對して重要な役割を有して居ること, 又焰は陽イオンの運動する方向に移動すること等を報じて居る。此の研究は獨り Haber F.,¹³⁾ が唱へた如く焰の内焰には陰イオンがより多く存在すると云ふ考へのもとに, 陽イオンよりも遙かに大きな運動度を有する陰イオンが電場に依つて如何に影響されるかを見んとしたのである。實驗装置は第二圖に示す。装置は通常のハートレー回路でその二次回路に C_R なる楔形の蓄電器を挿入し之を實驗の測定器とした。實驗に用ひた焰はアセチレンと空氣の混合物である混合瓦斯は圖の C_R なる蓄電器の下方から導入し, その上方に點火する。然る時は焰は外焰と内焰とに分離するからこの内焰が蓄電器内にある様に混合瓦斯の濃度, 及びその流出速度, 蓄電器の形等を調節する。今此の内焰の最下部が

第 二 圖



丁度蓄電器の硝子板に附けた口盛の中央の線の處にある様にして, 一定壓力の水壓で以つて流出速度を一定にし, 内焰の位置を決めて置く。

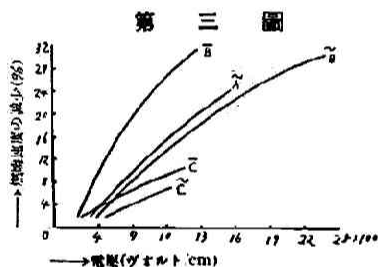
次に電場を與へればこの内焰の長さは次第に減少し遂に蓄電器の上方に達し, 外焰と合して

しまい、焰の燃焼速度は非常に減少するのである。今供給電圧を直流電場で200—1500volt/cm, 交番電場で300—2900volt/cm, $f=10^5$ cycle とし実験条件をなるべく等しくして行つた多くの実験結果の平均の結果を次表に示す。

| 直 流 電 場 | | | 交 流 電 場 | | |
|----------------------|----------|--------|------------------|----------|--------|
| U_0 in cm/sec. | Volt/cm. | P in % | U_0 in cm/sec. | Volt/cm. | P in % |
| 39.7 (24% C_2H_2) | 344 | 6.5 | 39.7 | 653 | 6.2 |
| | 496 | 11.8 | | 811 | 10.8 |
| | 662 | 19.9 | | 1207 | 18.5 |
| | 1153 | 27.1 | | 2142 | 26.3 |
| | 1259 | 32.0 | | 2402 | 32.0 |

但し U_0 は焰の燃焼速度を示す値である。

P は燃焼速度の減少で $P = \frac{U_0 - U_E}{U_0} \times 100\%$ で與へられる。 U_E は電場をかけた場合の焰の燃焼速度である。上の表から明らかなる如く、同じ燃焼速度の時に直流電場の影響は交流電場の影響の約2倍である。この際直流電場で1200volt/cm. 従つて交流電場で2400volt/cm. の場合に内焰は全く外焰と合し遂に焰は消滅したのである。次に混合瓦斯の成分を変化して行つた



結果を第三圖に示す。曲線 \tilde{C} , \tilde{C} は燃焼速度が 45.1—45.6cm/sec 即ちアセチレンの含量が 22% の場合。 \tilde{B} , \tilde{B} は 39.7cm/sec., アセチレンの含量が 24% の場合。 \tilde{A} は 36.8cm/sec., アセチレンの含量が 26% の場合である。尚 \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} は交流電場, \tilde{B} , \tilde{C} は直流電場の場合である。この圖から明らかな様に焰の燃焼速度が早くなればなる程即ちアセチレンの含量が少くなれば

なる程、電場の影響は交直共に減少して来る。又アセチレンが豊富な時には両電場に影響の差があつたが、その含量の減少するに従つて影響も同じ程度になつて来るのである。例へば 18—20% のアセチレン含量 ($U_0 = 71.4$ cm/sec) では、交流電場で 1070volt/cm の電場は、その燃焼速度に 3.5% の減少を示す。一方直流電場では 1100volt/cm の電場は、3.4% の減少を示した。かくして 5—6% 程度のアセチレンの含量の時はその焰に対する電場の影響は肉眼では觀察出来なかつた。尚交流電場に於いて周波数の影響は、周波数が大になるとその影響が減少し、尚更に周波数を増加する時は反對に燃焼速度を加速する様になると云つて居る。此に就ては以上の如き実験結果を示すだけに止めるが、かゝる実験結果は未だ焰に關して満足なる説明が與へられてない次の諸問題に対する何等かの暗示を與へるだらう。即ち焰の中に存在する帶電粒子は何のであるか、それがイオンや電子であるならば、その生成される機構は熱的のものか、或は化學的のものか、或は Haber F.⁽¹⁴⁾ の唱へる如く燃焼反應に依つて生ずるエネルギーの豊富な反應生成物と、低いイオン化電壓を持つた粒子との第二種の衝突によるものか等の焰の本性に対する考察である。要するに焰は電導性を有して居るので、その本性の研究方法としてかゝる電場が用ひられて來たのであらう。

量光放電の作用

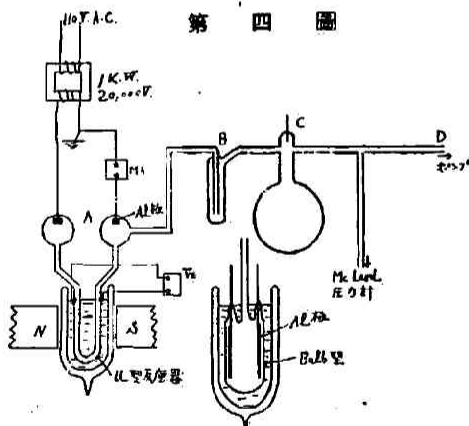
次に最も多く研究され實驗されて居る所の量光放電に就いて述べよう。

量光放電の性狀に就いては Langmuir I.⁽¹⁵⁾ 及びその一派の人々に依つて極く詳細に研究され

て居る。暈光放電は一般に低壓力の氣體中に於いて見られる放電であつて、陰極から順次陰極光、陰極暗黒部、負性光、Faraday 暗黒部、陽光柱、陽極等に分かれて居る。陽光柱には氣體の壓力に應じて Faraday 暗黒部が縞狀に介在する。

一般に暈光放電に於いては電子、正イオン、中性分子、活性分子等が常に存在して居るものと考へられて居るから、化学反應を誘發する様な粒子の研究に對しては、この放電は最も適當して居るものと思はれる。この放電と化学反應に就いての研究は Linder E. G., & Davis A. P.¹⁰⁾; Chandrhi R. M., & Oliphant M. L.¹¹⁾; Cario G.¹²⁾ その他 Finch¹³⁾ 及びその一派の人々、Brewer A. K.²⁰⁾ 等その他數多くの人々によつてなされて居るが、以下 Brewer A. K., & Westhaver J. W.²¹⁾ の、暈光放電に依るアムモニアの合成反應に就いて述べよう。觸媒を使用せずにアムモニアを合成する反應に對する研究は多くの研究者によつてなされて居り、その反應機構に就いても種々論議せられて居る。即ち Willey E. J. B., & Rideal²²⁾; Strutt²³⁾ は活性窒素は分子狀水素に對しては全然作用せず、従つてアムモニアは生成しないと唱へて居る。Caress & Rideal²⁴⁾ は金屬表面で水素原子と窒素分子とからアムモニアが生成されたことを報じて居り、Cario & Frank²⁵⁾ は水素原子と窒素分子とではアムモニアは出来なかつたと云つて居る。

又 Lewis, B.²⁶⁾ は水素原子と不活性窒素分子とからはアムモニアは全然生成されないと結論し、尙この結論は Anderson,²⁷⁾ Storch & Olsen²⁸⁾ 等の實驗結果と一致して居る。偕 Brewer & Westhaver 兩氏は暈光放電によつて、同時に水素と窒素の混合瓦斯を活性化しアムモニアを生成し、尙その際の反應機構に就いて考察して居る。

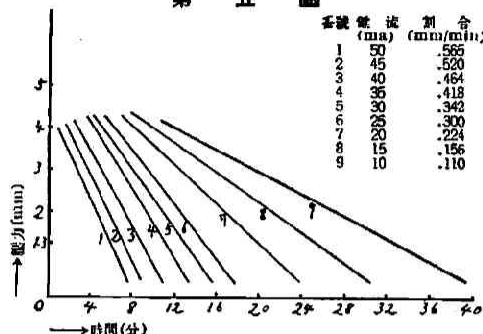


第四圖

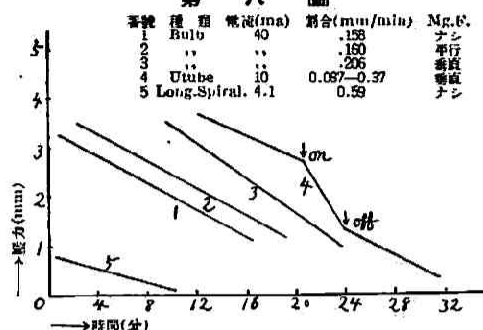
實驗裝置は第四圖に示す。裝置は全部パイレックス硝子から成る。McLeod gauge は4mmから0.01mmまでの範圍を讀める様にし、大體30秒で讀める様にした。反應瓦斯である水素と窒素の割合は正確に3:1なるを要するので、初めにアムモニア瓦斯をDから導入し、液體空氣で冷却せるB内に凝縮した後、A、C間に稍々強烈な放電を行はしめ、適當量のアムモニアを分解させるのである。その時壓力をMcLeod壓力計で讀み、かくして反應系が3:1の混合

物で満たされたら、反應管Aを適當の深さまで液體空氣に浸し、實驗を行はんとする電流に素早く調節するのである。壓力は1分毎にMcLeodで讀み、同時に電壓は靜電電壓計 V_E で讀む。この際生成されるアムモニアは出来ると直ぐ反應管の壁に凝縮するから壓力の平衡を得るに殆ど遅れがないと思はれる。第五圖はかくした得た實驗結果で反應容器としてU型のものののみを用いた場合である。第六圖は反應器の種類及び磁場の有無方向の變化によつて得た結果である。兩圖から見る如く、夫れの場合も生成されるアムモニアの量は時間に正比例するのである。又これ等の直線の傾斜は合成の割合であつて、之を電流に對して見ると矢張り直線關係があるのである。即ち $\frac{dP}{dt} = KI$ である。Kは反應器の形、大きさ、磁場の有無、方向、強よさに關する恒數で瓦斯の壓力に無關係である。即ち合成の割合は一定の状態のもとに於いては、放電電流に正比例するのである。又各種類の反應器に於ける瓦斯の壓力と一定の暈光放

第五圖

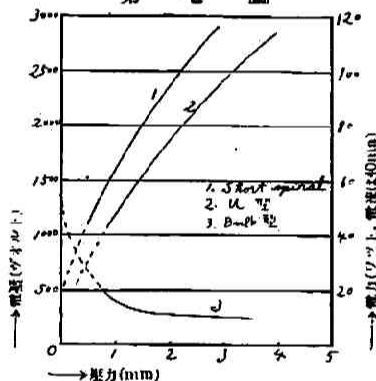


第六圖



電を生ぜしめるに要する電圧との關係は第七圖に示す通りであつて、U 型の場合は Bulb 型の

第七圖



場合よりも反應の割合が大きく電流能率は良いが電力能率に於いては Bulb 型の方が優つて居るに違ひないと云ふことがわかる。次に以上の實驗結果から考察される反應の機構に就いて述べよう。一般に此の様な放電に於いては放電電流は電子と正イオンとに依つて運ばれ、各々の運ぶ量はその相対的な運動度に比例して居ると考へられて居る。それでこの際も運動度の大きい電子に依つて大部分は運ばれ、少量が水素、及び窒素イオンによつて運ばれるであらう。而して U 型の場合の様に反應が陽光柱で行はれる場合は、水素や窒素の正イオンと電子とが當量に存在して居ると考へられる。又暈光放電に於ける

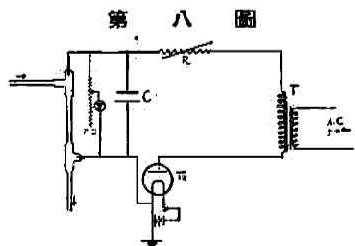
活性分子の濃度は放電の特性及び瓦斯の壓力に關係し、一般には 2mm の壓力に於いて最高點があると云はれ、一方若し中性原子が存在すればその濃度は、例へば水素の場合には約 0.5mm の壓力で最高を示すと云はれて居る。磁場の影響に就いて考へて見るならば、活性分子及び原子に對しては非常に小さく、正イオンに對してもその影響は小さいのである。一方に於いて電子は非常に強く作用されるのであつて、電子の運動の方向に直角に磁場をかけた場合には、電子は所謂フレミングの左手の法則で示される方向に偏るのである。今磁場を電子の流れの方向に直角に與へた場合には、電子は反應管の側壁に偏り、中心よりも壁の方が濃度を増して来る。従つて電子の電場の方向に於ける平均自由行路は非常に短くなつて来る。而してこの側壁に集まる電子に依つてそこに空間電荷を生じ、之が又正イオンを引張る原因をなすのである。かくして磁場の効果によつて陽光柱に於ける單位の長さの間の電子及び正イオンの數が著るしく増加し従つてアムモニアの生成量が増加するのであらうと考へられる。こゝにこの反應に對して正イオンの生成と云ふことが考へられるわけである。又第五圖及び第六圖に見る如く反應管の形にも反應瓦斯の壓力にも全く無關係に合成は唯電流のみに比例して居ると云ふことから、少なくともこの合成反應の最初の反應體は正イオンであらうと思はれる。若し反應が活性分子によるものとすれば反應の割合は壓力が 2mm 附近の時に増加するであらうし、又一方原子によるものとすればその割合は壓力が 0.5mm 近附までは、壓力の減少とともに増加すべきである。尙この反應が正イオンの生成によつて進むと云ふ結論は Kunsmann,²⁹⁾ Storck & Olsen³⁰⁾ 等による意見と一致して居る。

かくして暈光放電に依るアムモニア合成に於ける最初の操作が正イオンの生成にあるとすれば、この反応の最後の課程に於いて次の二つの事が可能になつて来る。即ち瓦斯相に於いて NH_3^+ が出来て、之が陰電氣を帯びた反應管の壁で中和して NH_3 になるか、或は反應は壁に無關係にして NH_3 の生成は瓦斯相に於いてのみ起るかである。此の點を試験する爲に特殊の反應器を造つた。即ち一方の極は瓦斯導管以外は密閉したアルミニウムの圓筒とし他方はアルミニウムの棒を圓筒の中心に、入口を通してパイレックスで蓋つたタングステンによつて取りつけたのである。電源としては直流を用ひ圓筒の極性を變へてその結果をみたのである。ところが圓筒が陰極の時に合成の割合は非常に遅く、陽極の時にはよく進行した。又交流を用ふると直流の場合の圓筒を陰極にした時と陽極にした時との大體中間の値であつた、等の結果から考へて、最後の瓦斯相中の生成物は NH_3^+ ではなくて NH_3 であると考へられる。而してかく NH_3 が瓦斯相にて生ずるならばそれが壁上に液體空氣に依つて凝縮される前に分解するであらうと云ふ疑問もあるが、前述の如く電流と生成の割合とがよく正比例すると云ふ點を考へると起つても極く少量であらうと思はれる。又合成の割合が各種の反應管に就いて、その瓦斯の壓力に無關係であると云ふことは生成と分解が複雑なる系にあるのではなく、一つの簡單な機構に依るものと考へられる。事實に於いて複雑な機構が存在しそこに平衡があるなれば、實驗結果の様に種々の電流密度、壓力、反應器の形等に對してその平衡が同じ様であると云ふ機會は非常に少ないものと思はれる。然し乍らこの實驗結果が別々に精製された水素と窒素の混合物に對し、又より高い壓力に於いてどの點まで確かであるかは全く今後の究研によらなければならぬと思ふ。

衝撃放電の作用

火花及び弧光放電と化学反應の研究は割合少ない様に思はれる。最近 Willey E. J. B.,³⁰⁾ によつて衝撃放電の化学効果が報ぜられて居るからその大略を述べようと思ふ。

以前に Wrede,³¹⁾ や Steiner,³²⁾ は衝撃放電を用ひて居るが化学作用を起さしめる爲の方法としては殆んど注意されなかつた。Willey はこの研究に於いて活性窒素の生成反應に於ける衝撃放電と普通の交流及び直流放電との比較、優劣等を論じて居る。こゝに衝撃放電とは火花放電と類似して、一つの容量効果であつて、大容量の蓄電器を高い電壓に帶電し之と並列に挿入してある低壓力の瓦斯を満たせる放電管を通して放電させると、そこに衝撃的な放電を起すのである。この放電は蓄電器が大容量であること、反應管内の瓦斯はある壓力以下にある事を要するのである。又普通の交流、及び直流放電とは交、直兩電壓に依つて起る暈光放電を指すのである。實驗裝置は第八圖に示す。V_R は整流球、P. D は Potential divider で 10 meg ohm、窒素瓦斯は矢の方向に流す、C は蓄電器で 8 μ F 程度のものである。



先づ衝撃放電に関する二、三の基本的問題を考へて見よう。

a) 今 C farad の容量の蓄電器が平均電流 i_c amp. で t 秒間帶電されたとすれば、その時蓄電器の得る電壓は $V_p = \frac{i_c t}{C}$ で與へられる。

若し V_p が蓄電器に並列に挿入せる放電管の破壊電壓 V_b に對してであるならば充、放電が繰り返へされる時に、 $V_p \rightarrow V_b$ なる電壓降下は突發的に起り、 $V_b \rightarrow V_p$ なる充電は i_c の値に應

じて起るであらう。従つて蓄電器の容量、流れる電流等の調節に依つて衝撃そのものの調節は可能である。次に衝撃の起る周波数は次式で與へられる。即ち

$$V_p - V_b = \frac{i_c t'}{C} \quad \therefore t' = \frac{C(V_p - V_b)}{i_c}$$

而して「は t' の逆数に等しいから

$$f = \frac{i_c}{C(V_p - V_b)} \text{ となる。即ち周波数は } i_c \text{ に比例し、} C \text{ 及び } (V_p - V_b) \text{ に}$$

反比例するのである。

b) 蓄電器が放電する時回路に廣まるエネルギーは $J = 1/2C(V_p^2 - V_b^2)$ Joules per flash 従つて Power は $W = J \cdot f$ watts となる。

瓦斯が低圧力の場合は $V_b \approx 0.1V_p$ であるから $W \approx 1/2fCV_p^2$ と考へられる。この式から f , C , V_p 等の値によつてエネルギーの分散の程度が知られる。然し瓦斯の圧力が増加すると V_b と V_p の差は小さくなつて来るから上式は適用出来ない。而して充電電流 i_c が大きくして、蓄電器の電圧が決して V_b に降下しない時は、放電は最早や斷続的でなく連断的なものとなり、その特性は全く變化するであらう。實驗裝置に見る如く、電源として交流を半波整流して用ひたが、この場合は眞の衝撃放電の周波数は與へた交流のそれよりも以下である。かゝる放電管を通してある瓦斯を流すとすれば、或る一定の流速に對して、その瓦斯が放電管内にある間に少なくとも一回の衝撃を受ける様な最小周波數がある。此は次式で與へられる。 $f(\text{min}) = \frac{760F}{3600PV}$ 。 F は流速 (C.C./hr. at S.T.P.), P は壓力 (mm), V は容積 (C.C) である。

扱て次に衝撃放電がかくして流れる瓦斯に對して、如何なる影響を及ぼすかに就いて考へて見よう。

1) 衝撃放電に於いては、放電電流が瞬間的に非常に高い値に達するのであつて、時には 200amp まで昇つた事もあつた。この事から放電の直後に於いては、普通の交流、直流放電に於けるよりも正イオンの濃度は必ず多いものと思はれる。而して正イオンが化學反應の最初の反應物質の全てであるとは考察出来ないかもしれないが、兎に角正イオンが出来れば、それが不規則な化學的活性を有する原子又は分子に、大きな變化を與へるべき原因になると考ふる事は可能であつて⁴⁾、従つて單位時間に於ける化學反應は交流、直流放電よりも多く進むであらうと思はれる。然し兩者の反應生成物が異なるとは考へられない。唯種類でなく程度の問題であらうと思ふ。

2) 衝撃放電と普通の交流、直流放電と異なる主要點は、衝撃放電は突發的な電流の流れであつてその閃光の存続時間 (duration) は非常に短い (10^{-7} 秒位) と云ふ點である。今若しも交流、直流放電の際に得られる反應生成物は、一旦初期の生成物が生じ、それが更に電氣的、熱的作用を受けて最後の生成物になると考へ、しかもこの初期生成物が幾分安定であるとすれば、衝撃放電に於いてよりは多くかゝる初期生成物が得られるべきである。勿論この場合は初期生成物の生命がそれを生ぜしめる衝撃放電の存続時間よりも長い時である。

3) 衝撃放電は閃光を發して居る時と、各閃光間の時と二つの狀態に區別され、各々その效果を示して居るであらう。然し若し閃光の周期があまり長いと普通の陰極反應に似て来る。これは放電中常に見られる陰極光の作用に依るものである。而してこの二つの狀態に於いて示される作用は、各場合に流れる電流に比例すると考へられる。この實驗に於いて閃光の周波數は光電管を用ひて測定し、最高電流は放電管に直列に挿入せる 0.5 ohm の無誘導抵抗間の最高電

壓の測定³⁵⁾ によつて決定した。次に活性窒素の生成量に對する實驗結果及びその考察を述べよう。

活性窒素に就いては嚮に市川、城野³⁶⁾兩氏に依つて詳しく紹介されて居り、その後も Murphy M.,³⁷⁾ Kaplan J.,³⁸⁾ Cario G.,³⁹⁾ その他多くの人々に依つて研究されて居る。一般に窒素瓦斯に電氣放電を作用させると、適當な状態のもとには後發光を呈する様になる。即ち放電を止めても發光して居る。この後發光を呈する瓦斯は普通の窒素瓦斯と異なつた性質を有して居る。斯様に異なつた性質を有し後發光を呈し得る様な状態にある窒素を活性窒素と云つて居る。然し後發光を呈せずとも化學的活性を有して居る時もある。かゝる活性窒素の製法としては普通の交流、直流放電が用ひられて來たが、その活性窒素の生成量は2.5%位であつた。この實驗に於いて濃度の測定法としては活性窒素を一酸化窒素と混じて、之を水素と共に10%のKI 溶液中を通過せしめ、析出する沃度を1/50N, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定して決定したのである。⁴⁰⁾ 次表に三種の放電による活性窒素の生成量と供給する電力との關係を示す。

| 放電の種類 | 供給電力(Watts) | 生成量(%) |
|-------|-------------|----------|
| 交流放電 | 20 | 2.2 |
| | 30 | 2.7 |
| | 40 | 3.0 |
| | 50 | 3.2 |
| | 150 | (const.) |
| 直流放電 | 80 | 6.2 |
| | 180 | (const.) |
| 衝撃放電 | 5.0 | 3.2 |
| | 9.5 | 6.7 |
| | 14 | 9.6 |
| | 25 | 17.2 |
| | 35 | 24.0 |

此の結果は瓦斯の壓力を6mmとし、その流速は反應管から逆に瓦斯が擴散しない様に調節して行つたものである。

この表から見る如く a) 衝撃放電に於いては活性窒素の生成量は電力に對して實驗誤差の範圍内で原點を通つて直線關係を示す。b) 普通の交流、直流放電の場合は直線は直ぐに電力軸に平行になつてしまふ。而してこの活性窒素の最大生成量を示す最小の電力は、交流放電では50Watts で3.2%, 直流放電では80Watts で6.7%である。一方に於いて此の點は衝撃放電では夫々5Watts 及び9.5Watts と云ふより小さい電力で得られる。又交流放電の時は直流放電の大體半分しか生成しないことも示して居るが夫れも實驗結果が少なく又スペクトルの定量的な測定もしてないから衝撃放電の電力能率、及び絶體生成量が他の放電より非常に優つて居るとは云ふことは出来ない。次に窒素の活性化の状態から考へて見よう。普通の放電に於いては活性窒素のスペクトルとして第一正群、第二正群、第四正群が見られる。各々その轉位を示せば第一正群は $\text{B}^3\pi \rightarrow \text{A}^3\Sigma$, 第二は $\text{C}^3\pi \rightarrow \text{B}^3\pi$, 第四は $\text{D}^3\Sigma \rightarrow \text{B}^3\pi$ である。第四正群は一般にあまり著るしくないのである。この際何にか他に邪魔をする様な衝突の影響がないならば窒素分子は結局 $\text{A}^3\Sigma$ なる擬安定状態になつて存在するであらう。 $\text{A}^3\Sigma$ 状態の分子は8.1volt のエネルギー状態にあるとされて居るからこゝで Cario & Kaplan⁴¹⁾ が唱へた假設によつて今この擬安定の $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ なるエネルギー豊富な分子が二つ衝突すると考へると全エネルギーは16volt になり、このエネルギーは一つのA 状態の分子を二つの擬安定の原子に解離するに用ひられるだらう。即ち $2\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma) \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{N}(\text{P})^{(3.56\text{volt})}$ 一方に於いて衝撃放電では第四正群が非常に著る

しく見られ従つて D 状態 (14.8volt) の分子が多い。この状態では分子は不安定であるからそこでこれが断熱解離を起すものと考へる。即ち $N_2(D^3\Sigma) \rightarrow N(^4D)^{(9.3\text{volt})} + N(^4P)$ 、而して活性窒素の後発光のスペクトルの放射は Cario & Kaplan の唱へる如くかくして出来た擬安定分子と原子との衝突によつて起ると考へれば此の際衝撃放電が他の放電に比して、活性化を起す状態即ち閃光の存続時間が非常に短いと云ふことは出来た擬安定の原子が再び容易に結合する様な高いエネルギー状態に興奮することを防害するに非常に有利になつて来る。かくして衝撃放電の化学効果は先づ最初にその閃光の瞬間に於いて窒素分子を解離し易い活性化状態にして、擬安定原子を生成し、次の閃光が起るまでは大體活性化作用が小さいからこの出来た擬安定原子がその間保存されるであらうと考へるのである。一方に於て他の種類の放電に於いては最初の活性分子の生成量も少く、又放電の連続性に依つて解離した原子が再び結合し易くなるであらう。以上衝撃放電に就いて述べた所は何分實驗結果が少ないのでどの程度までこの考へが正しいかはわからないが兎に角他の種類の放電に比して火花や、弧光の状態の放電を用ひ得る點に於いて考慮さるべき問題であると思ふ。

結 語

放電及び化学反応の種類は共に多く、各々その特性を有して居るであらうが、放電はその回路の適當の配合に依つて各種の状態を保つことが可能であるから、その特性に適應した化学反応との關係に就いて研究が行はれるならば一層興味ある事と思はれる。

文 献

- | | |
|---|---|
| 1) Phil. Mag., 13, 824 (1932). | 22) J. Chem. Soc., 1804 (1926); 669 (1927). |
| 2) 工化., 38, 197 (1935). | 23) Proc. Roy. Soc., 85, 219 (1911). |
| 3) 日化., 53, 724 (1932); 55, 611 (1934). | 24) Proc. Roy. Soc., 115, 684 (1927). |
| 4) Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 169 (1930). | 25) Z. physik, 37, 619 (1926). |
| 5) Physik. Z. Sowjet., 5, 212, 902 (1934). | 26) J. Am. Chem. Soc., 50, 27 (1928). |
| 6) Z. Physik. Chem., 12, 244 (1893). | 27) Z. physik, 10, 54 (1922). |
| 7) Phil. Mag., 8, 471 (1904). | 28) J. Am. Chem. Soc., 45, 1605 (1923). |
| 8) Sitzb. preuso. Akad. Wiss., 11, 162 (1925). | 29) Phys. Rev., 31, 307 (1928). |
| 9) J. phys. Chem., 28, 57 (1924). | 30) J. Am. Chem. Soc., 50, 27 (1928). |
| 10) J. chim. phys., 21, 469 (1924). | 31) Proc. Roy. Soc. [A], 152, 158 (1935). |
| 11) Z. physik, 59, 690 (1930). | 32) Z. physik, 54, 53 (1929). |
| 12) J. Am. Chem. Soc., 53, 1304 (1931). | 33) Z. physik. Chem., 9, 93 (1930). |
| 13) Z. physik. Chem., 68, 726 (1910). | 34) Proc. Roy. Soc. [A], 120, 370 (1928). |
| 14) 8) に同じ | 35) J. Inst. Elect. Eng., 68, 1228 (1930). |
| 15) Rev. Mod. Phys., 2, 124 (1930); 3, 192 (1931). | 36) 物理化学の進歩, 第4巻, 紹183. (昭和五年). |
| 16) J. Phys. Chem., 35, 3649 (1931). | 37) Phys. Rev., 46, 95 (1934). |
| 17) Proc. Roy. Soc. [A], 137, 662 (1932). | 38) Nature, 132, 1002 (1933). |
| 18) Z. physik, 89, 523 (1934). | 39) Z. physik, 89, 523 (1934). |
| 19) 物理化学の進歩, 第10巻, 紹15 (昭和十一年). | 40) J. Chem. Soc., 283 (1927). |
| 20) J. phys. Chem., 34, 2343 (1930); 35, 1281 (1931). | 41) Z. physik, 58, 769 (1929). |
| 21) J. phys. Chem., 33, 883 (1929). | |